# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

### BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

### THIS PAGE BLANK (USPTO)

D-40191 Düsseldorf (DE).



## PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patent A61K 7/50, C11I		A1		i) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/16677 ii) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. August 1994 (04.08.94)
(21) Internationales Akter (22) Internationales Anna			ļ	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, curopäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) Prioritätsdaten: P 43 01 820.3 P 43 05 726.8	23. Januar 1993 (23.01.93) 25. Februar 1993 (25.02.93)	) 1	DE DE	Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassener Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderunger eintreffen.
(71) Anmelder (für alle Be	estimmungsstaaten ausser US): SELLSCHAFT AUF AKTIEN	IDE/D	EL El:	

(72) Erfinder; and

(75) Erfinder/Aumelder (nur für US): HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-42781 Haan (DB). TES-MANN, Holger [DE/DE]; Unter den Linden 23, D-41363 Jitchen (DE). KAHRE, Rig [DE/DE]; Grazer Strasse 48, D-40789 Monheim (DE). GOEBELS, Dagmar [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 93, D-40591 Düsseldorf (DE).

(54) Title: DETERGENT MIXTURES WITH IMPROVED BRIGHTENING PROPERTIES

(54) Bezeichnung: DETERGENSGEMISCHE MIT VERBESSERTEN AVIVAGEEIGENSCHAFTEN

#### (57) Abstract

Detergent mixtures contain: (a) alkyl oligoglycosides and/or alkenyl oligoglycosides having the formula (I): R1-O-[G]p in which R1 stands for alkyl and/or alkenyl residues with 6 to 22 carbon atoms, G for a sugar residue with 5 to 6 carbon atoms and p for a number from 1 to 10; (b) monomer cationic surfactants; and (c) oily constituents. These mixtures make both dry and wet hair more easy to comb, and are suitable for producing aqueous hair care products.

### (57) Zusammenfassung

Detergensgemische, enthaltend (a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel R<sup>1</sup>-O-[G]<sub>p</sub>, in der R<sup>1</sup> für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, (b) monomere kationische Tenside und (c) Ölkörper, verbessern die Naß- und Trockenkämmberkeit von Haaren und eignen sich zur Herstellung von wäßrigen Haarbehandlungsmitteln.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	-, <b>4</b>				
AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
ΑŪ	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Georgica	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Nicderlande
BF	Burkina Pero	GR	Griecheniand	NO	Norwegen
BG	Bulgarica	ĦŪ	Ungan	NZ	Neuzecland
BJ	Berdn	EE.	Irland	PL.	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belavus	JP.	Japan	RO	Ruminien
CA	Kanada	KE	Кепуа	RU	Russische Föderation
CF.	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volkszepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Kores	SI	Slowerien
a	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowskei
CM	Kamerun	u	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Šri Lanka	TD	Technol
CS	Techechoslowskei	LŪ	Luxenburg	TG	Togo
CZ	Techechische Republik	LV	Lentand	TJ	Tadachikistun
DE	Deutschland	MC	Monaco	17	Trinidad und Tobego
DK	Dingnak	MD	Republik Moldan	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Steaten von Amerika
и	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Prankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

WO 94/16677 PCT/EP94/00097

Detergensgemische mit verbesserten Avivageeigenschaften

#### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Detergensgemische enthalten Alkylund/oder Alkenyloligoglykoside, monomere kationische Tenside und Ölkörper, Haarbehandlungsmittel, die diese Gemische enthalten sowie die Verwendung der Gemische zur Herstellung von Haarbehandlungsmitteln.

#### Stand der Technik

Alkyloligoglykoside, insbesondere Alkyloligoglucoside stellen nichtionische Tenside dar, die infolge ihrer ausgezeichneten Detergenseigenschaften und hohen ökotoxikologischen Verträglichkeit zunehmend an Bedeutung gewinnen. Herstellung und Verwendung dieser Stoffe sind gerade in letzter Zeit in einer Reihe von Übersichtsartikeln dargestellt worden, von denen stellvertretend die Veröffentlichungen von H.Hensen in Skin Care Forum, 1, (Okt.1992), D.Balzer und N.Ripke in Seifen-Öle-Fette-Wachse 118, 894 (1992) und B.Brancq in Seifen-Öle-Fette-Wachse 118, 905 (1992) genannt werden sollen.

WO 94/16677 PCT/EP94/00097

- 2 -

Auch die gemeinsame Verwendung von Alkyloligoglucosiden und kationischen Polymeren in Haarbehandlungsmitteln ist aus einer Reihe von Druckschriften bekannt.

So wird in der US 4 668 422 (Henkel) eine Rezeptur für ein Schaumbad offenbart, die C<sub>9/11</sub>- und C<sub>12/13</sub>-Alkyloligoglucoside, Betaine, Aminoxide, Perlglanzmittel und kationische Copolymere von Acrylamid und Dimethyldiallylammoniumchlorid enthalten. Aus der JP-A 01/144 497 (Shiseido) sind Haarshampoos bekannt, die neben C<sub>8/20</sub>-Alkyloligoglykosiden, kationische Polymere, quartäre Ammoniumverbindungen und anionische Tenside enthalten. In der DE-A 30 18 600 (L'Oreal) wird in Beispiel 16 ein Haarshampoo vorgeschlagen, das neben C<sub>8/20</sub>-Alkyloligoglucosiden und Saponinen kationische Stärke enthält. Gegenstand der EP-Al 0 337 354 sind schließlich milde Tensid- mischungen enthaltend Alkyloligoglucoside und kationische Polymere.

Gemische von Alkyloligoglykosiden und kationischen Polymeren sind somit hinlänglich bekannt und als vorteilhafte Bestandteile von besonders milden Haarshampoos und Schaumbädern ausführlich beschrieben. Demgegenüber weisen weder Alkyloligoglucoside, noch monomere kationische Tenside oder deren Mischungen überraschenden Vorteile, insbesondere im Hinblick auf die Haaravivage auf. Alkyloligoglykoside alleine tragen beispielsweise kaum zu einer Verbesserung der Naß- und Trokkenkämmbarkeit von Haaren bei, das Leistungsvermögen monomerer kationischer Tenside reicht an das, kationischer Polymere ebenfalls nicht heran. Der Zusatz von Alkyloligoglykosiden zu monomeren kationischen Tensiden führt eher zu einer Verschlechterung der Haaravivage. Für den Einsatz in

Haarbehandlungsmitteln sind Mischungen von Alkyloligoglykosiden und monomeren kationischen Tensiden somit eher ungeeignet.

Trotz dieser ungünstigen Ausgangslage besteht bei den Herstellern kosmetischer Produkte infolge der hohen ökotoxikologischen Verträglichkeit der Produkte ein dringendes Bedürfnis nach Haarbehandlungsmitteln auf Basis von Alkyloligoglykosiden und kationischen monomeren Tensiden, wobei die Avivageleistung dieser Gemische jedoch zumindest den Produkten des Stands der Technik entsprechen sollte. Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, derartige Tensidmischungen unter Umgehung der aufgezeigten Nachteile zu entwickeln.

#### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Detergensgemische mit verbesserten Avivageeigenschaften, enthaltend

a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I),

$$R^{1}-O-[G]_{p}$$
 (1)

in der R<sup>1</sup> für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht,

b) monomere kationische Tenside und

WO 94/16677 PCT/EP94/00097

- 4 -

#### c) Ölkörper.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz von Ölkörpern die Haaravivage von Mischungen aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und monomeren kationischen Tensiden signifikant verbessert.

#### Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Monound Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und
10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig
sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen
kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid
eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens
eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylund/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligome-

risierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>1</sup> kann sich von primären Alkoholen mit 6 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Pettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C8-C10 (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C8-C18-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C12-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C9/11-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>1</sup> kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 16 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalko- hol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C12/14-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

#### Monomere kationische Tenside

Als monomere kationische Tenside kommen beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen (QAV) der Formel (II) in Betracht,

in der  $R^2$  für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  für  $R^2$  oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sowie X für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Bei den QAV handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Eine Methode zu ihrer Herstellung besteht beispielsweise darin, tertiäre Amine mit Methylchlorid oder Dimethylsulfat zu quaternieren.

Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete QAV stellen Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumchlorid (Dehyquart(R) A, Henkel), Dicetyldimethylammoniumchlorid oder 2-Hydroxycetyl-2-hydroxyethyldimethylammoniumchlorid (Dehyquart(R) E, Henkel) dar. Vorzugsweise werden solche QAV eingesetzt, in denen  $R^2$  für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Al-

kylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  für  $R^2$ , eine Methyloder Hydroxyethylgruppe,  $R^4$  und  $R^5$  für eine Methyloruppe und X für Chlorid oder Methylsulfat steht.

Eine weitere Gruppe im Sinne der Erfindung geeigneter monomerer kationischer Tenside, stellen die Esterquats der Formel (III) dar,

in der R<sup>6</sup>CO für einen aliphatischen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0
oder 1 Doppelbindung, R<sup>7</sup> für eine Methylgruppe oder eine Polyethylenglycoletherkette mit 1 bis 5 Ethylenoxideinheiten,
x, y und z für 0 oder in Summe für Zahlen von 1 bis 5 und Y
für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Esterquats stellen technische Gemische von gegebenenfalls ethoxylierten Mono- und Difettsäure-triethanolaminestern dar, die mit Ethylenoxid, Alkylhalogeniden, Dialkylsulfaten oder Dialkylphosphaten quaterniert sind. Auch bei ihnen handelt es sich um bekannte Stoffe.

Vorzugsweise werden Esterquats eingesetzt, die sich von Palm-, Kokos- oder Talgfettsäuren einer Iodzahl im Bereich 0 bis 40 ableiten und einen Veresterungsgrad von 1, 5 bis 1,9 aufweisen. Der Ethoxylierungsgrad kann 0 oder 1 bis 5, vor-

zugsweise 1 bis 3 betragen. Aus anwendungstechnischen Gründen besonders geeignet sind Esterquats der Formel (III), in der R<sup>7</sup> für eine Methylgruppe oder eine Polyethylenglycolkette mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten und Y für Chlorid oder Methylsulfat steht. Besonders bevorzugt ist ein methylquaternierter Dipalm-, Dikokos- oder Ditalgfettsäuretriethanolaminester (Dehyquart<sup>(R)</sup>) AU36, Pulcra/Barcelona).

#### Ölkörper

Als Ölkörper kommen beispielsweise fette Öle, Fettsäureester, Guerbetalkohole, Dialkylcyclohexane, Dialkylether, Paraffinkohlenwasserstoffe und Siliconöle in Betracht.

Unter fetten Ölen sind synthetische, vorzugsweise jedoch natürliche Triglyceride zu verstehen, die einen hohen Anteil ungesättigter Fettsäuren enthalten und eine Iodzahl im Bereich von 100 bis 170 aufweisen. Typische Beispiele sind Raps- und Sonnenblumenöl neuer Züchtung, Erdnußöl, Baumwollsaatöl, Korianderöl, Olivenöl, Meadowfoamöl, Avocadoöl, Mandelöl und Nussöl.

Als Fettsäureester kommen Verbindungen der Formel (IV) in Betracht,

$$R^{8}CO-OR^{9}$$

in der R<sup>8</sup>CO für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R<sup>9</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiel sind Ester von Fettsäuren, ausgewählt aus der Gruppe die von Capronsäure, Caprylsäure, Isononansäure, Caprylsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Isotridecansaure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Ricinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technischen Gemischen gebildet wird, mit Alkoholen, ausgewählt aus der Gruppe, die von Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Proponal, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Ricinolylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen gebildet wird. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Estern der Isononansäure und der C16/18-Fettsäuren mit i-Propylalkohol oder Cetylstearylalkohol.

Unter Guerbetalkohole sind Verbindungen der Formel (V) zu verstehen,

CH<sub>2</sub>OH

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (V)

in der z für Zahlen von 6 bis 12 steht.

WO 94/16677

Hierbei handelt es sich um primäre, verzweigte Alkohole, die auf bekannte Weise durch basenkatalysierte Dimerisierung von Fettalkoholen hergestellt werden. Typische Beispiele stellen 2-Hexyldecanol, 2-Octyldodecanol und 2-Decyltetradecanol dar.

Bei den Dialkylcyclohexanen handelt es sich um bekannte Stoffe, die durch einschlägige Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Ein Beispiel zu ihrer Herstellung besteht beispielsweise darin, Dialkylaromaten (ortho-/meta-/para-Xylol) aus der ETX-Fraktion des Erdöls einer katalytischen Hydrierung zu unterwerfen.

Die in Betracht kommenden Dialkylcyclohexane folgen der Formel (VI)

$$R^{10}-[C]-R^{11}$$
 (VI)

in der R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und C für einen Cyclohexylrest steht. Typische Beispiele sind Dimethylcyclohexan, Diethylcyclohexan, Methylethylcyclohexan, Dipropylcyclohexan, Dinabutylcyclohexan, Dintert.butylcyclohexan, Din2-ethylhexylcyclohexan und insbesondere Din-octylcylohexan.

Unter Dialkylethern sind Verbindungen der Formel (VII) zu verstehen,

$$R^{12}_{-0-R^{13}}$$
 (VII)

in der  $R^{12}$  und  $R^{13}$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen.

Auch hierbei handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Verfahren zu ihrer Herstellung, beispielsweise durch Kondensation von Fettalkoholen in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure, sind beispielsweise aus Bull.Soc. Chim.France, 333 (1949), DE-Al 40 39 950 (Hoechst) sowie DE-Al 41 03 489 (Henkel) bekannt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind symmetrische Dialkylether bevorzugt, die 6 bis 12 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten aufweisen. Ein besonders rasches Spreitvermögen weisen Dialkylether der Formel (VII) auf, in der R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> für Octyl- und/oder 2-Ethylhexylreste stehen. Die im Sinne der Erfindung besonders bevorzugten Dialkylether sind somit Di-n-octylether und Di-2-ethylhexylether.

Unter Paraffinkohlenwasserstoffen sind bekannte technische Alkangemische zu verstehen, wie sie üblicherweise als Ölkörper in kosmetischen Produkten eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um dünnflüssige Paraffine, die eine Dichte von 0,81 bis 0,875 aufweisen.

Der Begriff Siliconöl umfaßt schließlich die Gruppe der Polyorganosiloxane, bei denen Siliciumatome über Sauerstoffatome ketten- und/oder netzartig verbunden und die restlichen Valenzen durch Alkylgruppen abgesättigt sind. Typische Beispiele für Siliconöle, die als geeignete Ölkörper Verwendung finden können, sind in Parfüm Kosmet. 67, 232 (1986) aufgelistet.

Üblicherweise können die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und die monomeren kationischen Tenside im Gewichtsverhältnis 1: 3 bis 3: 1, vorzugsweise 1: 2 bis 2: 1 eingesetzt werden. Die gleichen Verhältnisse empfehlen sich auch für den Einsatz von Alkyl- und/oder Alkenylglykosiden und Ölkörpern.

#### Wäßrige Haarbehandlungsmittel

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft wäßrige Haarbehandlungsmittel, enthaltend

15 bis 30 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,

40 bis 70 Gew.-% monomere kationische Tenside und

15 bis 30 Gew.-% Ölkörper

- jeweils bezogen auf den Feststoffanteil - sowie gegebenenenfalls weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

Unter Haarbehandlungsmittel sind in diesem Zusammenhang insbesondere Haarspülungen und Haarshampoos sowie "two-in-one" -Kombinationen beider Produkte zu verstehen, die den Haaren Kämmbarkeit und Glanz verleihen sowie die antistatische Aufladung herabsetzen sollen.

#### Hilfs- und Zusatzstoffe

Neben den Alkyl- und/oder Polyglykosiden und den kationischen Tensiden können die erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie die Harbehandlungsmittel in untergeordneten Mengen weitere Tenside enthalten. Typische Beispiele sind Fettalkoholpolycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Ethercarbonsäuren, Alkylamidobetaine oder Einweißfettsäurekondensate.

Als Hilfs- und Zusatzstoffe kommen fermer auch Emulgatoren wie etwa alkoxylierte Fettalkohole oder Sorbitanester in Betracht. Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Kanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolyme-Polyvinylpyrrolidon, risate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Farabene, Pentadiol oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation \*Kosmetische Färbemittel" der Parbstoffkommission der Deutschen Porschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden S.81-106

üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 0 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt der Gesamtmischung ausmachen.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Detergensgemische verbessern die Naßund Trockenkämmbarkeit von Haaren, verringern die elektrostatische Aufladung, verleihen Haaren einen angenehmen Weichgriff und einen seidigen Glanz; desweiteren wird ein vorteilhaftes Verdickungsverhalten beobachtet. Die Erfindung
bietet somit erstmals eine Lehre an, nach der man Haarbehandlungsmittel mit zufriedenstellenden Eigenschaften auf Basis
von Alkyloli- goglucosiden und monomeren kationischen Tensiden herstellen kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Detergensgemische zur Herstellung von wäßrigen Haarbehandlungsmitteln, in denen sie in Mengen von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-% - bezogen auf den Feststoffgehalt der Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

#### <u>Beispiele</u>

- I. <u>Eingesetzte Stoffe</u>
- X1. C<sub>12/16</sub>-Kokosalkyloligoglucosid
  Plantaren<sup>(R)</sup> 1200, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG
- Y1. Cetyl-trimethylammoniumchlorid

  Dehyquart(R) E, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG
- Y2. 2-Hydroxycetyl-2-hydroxyethyldimethylammoniumchlorid Dehyquart<sup>(R)</sup> A, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG
- Y3. Dipalmfettsäuretriethanolaminester, methylquaterniertMethylsulfatsalz
  Dehyquart(R) AU36, Fa.Pulcra S.A., Barcelona/ES)
- Zl. Paraffinöl
- Z2. 2-Octyldodecanol
- 23. Palmitinsäure-iso-proplyester
- 24. Dioctylcyclohexan
- Z5. Mandelöl
- Z6. Baysilonöl
- Z7. Isononansäure-cetyl/stearylester
- Z8. Di-n-octylether
- Emulgator : Cetylstearylalkohol
  Lanette<sup>(R)</sup> O, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG
- Konservierungsmittel: Phenonip
  Gemisch Phenoxyethanol/Parabene

#### II. Rezepturen

Die Rezepturen A bis J sind erfindungsgemäß, die Rezepturen  ${\tt U}$ ,  ${\tt V}$  und  ${\tt W}$  dienen dem Vergleich.

<u>Tab.l.:</u> Zusammensetzung der untersuchten Rezepturen Alle Zahlenangaben als Gew.-%

K.					Ŧ	lezer	ture	en					
	บ	٧	W	A	В	С	D	E	F	G	н	I	J
X1	2	1	2	2.	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Y1	_	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	_	-
¥2		-	-	-	-	-	_	<b>–</b>	_	-	-	4	_
¥3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
21	_	_	_	2	_	-	-	1	~	_		~	1
<b>Z2</b>	-	-	-	-	2	_	-	_	-	-	-		-
<b>Z</b> 3	-	-	-	-	-	2	_	_	-	_	-	-	-
<b>Z4</b>	-	-	-	-	_	_	2	-	-	<b> </b> -	-	2	2
25,	_	_	-	_	-	_	_	2	-	-	-	_	-
25 26	-	_	_	-	-	-	_	_	2	-	-	-	-
<b>Z7</b>	-	_	_	_	-	-	-	-	-	2	-	-	-
<b>z</b> 8	-	-	-	_	-	-	_	-	-	-	2	_	-

<u>Legende:</u> K = Komponente

Alle Rezepturen enthalten ferner 3 Gew.-% Emulgator, 0,3 Gew.-% Konservierungsmittel und ad 100 Gew.-% Wasser.

#### III. Trocken- und Naßkämmbarkeitsuntersuchungen

#### a) <u>Trockenkämmbarkeit</u>

Die Trockenkämmbarkeit wurde unter Zulassung der elektrostatischen Aufladung untersucht. Es wurde eine relative Luftfeuchtigkeit von 20 % eingestellt. Die Konditionierungszeit betrug 12 h bei 30°C. Die Messung erfolgte über den Ladungsabgriff an einem doppelten Faraday-Käfig nach Ausführung von 10 Kämmungen. Der Fehler bei den Messungen betrug im Mittel 2,5 %, die statistische Sicherheit lag bei mindestens 99,9 %. Die Ergebnisse der Kämmarbeiten sind in Tab.2 dargestellt.

#### b) <u>Naßkämmbarkeit</u>

Die Naßkämmbarkeit wurde an braunem Haar (Alkinco #6634, Strähnenlänge 12 cm, Strähnenmasse 1 g) untersucht. Nach der Nullmessung wurden die Strähnen mit 100 ml der Formulierungen A bis J bzw. U, V und W getränkt. Nach einer Einwirkzeit von 5 min wurden die Strähnen 1 min unter fließendem Wasser (1 l/min, 38°C) ausgespült. Die Strähnen wurden erneut vermessen und mit der Nullmessung verglichen. Der Fehler bei den Messungen betrug im Mittel 2 %, die statistische Sicherheit lag bei mindestens 99 %. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab.2 dargestellt.

Eine ausführliche Beschreibung der Meßmethoden befindet sich in J.Soc.Cosm.Chem., 24, 782 (1973.

Tab.2: Trocken- und Naßkämmbarkeit

Bsp.	R	Trocke	enkämmbai	rkeit [mJ]	Naßkär	mbarkeit	[Lm] =
		vor.	nach.	Diff.	vor.	nach.	Diff.
1	A	4,5	4,0	0,5	66,0	12,9	53,1
2	В	4,7	4,0	0,7	59,9	11,1	48,8
3	С	4,8	3,7	1,1	57,7	13,5	44,2
4	ם	5,1	4,3	0,8	70,1	11,5	58,6
5	B	5,1	4,5	0,6	69,0	10,4	58,6
6	F	4,4	3,5	0,9	65,8	9,1	56,7
7	G	5,5	4,0	1,5	63,4	13,0	50,4
8	н	6,0	4,0	2,0	60,9	10,4	50,5
9	I	5,7	4,9	0,8	70,1	12,2	57,9
10	J	5,3	4,6	0,7	70,1	12,0	58,1
V1	บ	6,0	5,9	0,1	63,4	31,5	31,9
V2	v	5,8	5,3	0,5	59,2	19,2	40,0
V3	W	4,8	4,5	0,3	57,9	18,1	39,8

<u>Legende:</u> R = Rezeptur

J.

vor. = vorher

nach. = nachher

Diff. = Differenz

#### <u>Patentansprüche</u>

- Detergensgemische mit verbesserten Avivageeigenschaften, enthaltend
  - a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel(I),

$$R^{1}$$
-O-[G]<sub>p</sub> (I)

in der R<sup>1</sup> für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht,

- b) monomere kationische Tenside und
- c) Ölkörper.
- 2. Detergensgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkylglucoside der Formel (I) enthalten, in der R<sup>1</sup> für einen Alkylrest mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen, G für einen Glucoserest und p für Zahlen von 1 bis 3 steht.
- 3. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als kationische Tenside quartäre Ammoniumverbindungen der Formel (II) enthalten,

in der  $R^2$  für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  für  $R^2$  oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sowie X für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

4. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als kationische Tenside Esterquats der Formel (III) enthalten,

in der R<sup>6</sup>CO für einen aliphatischen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0 oder 1 Doppelbindung, R<sup>7</sup> für eine Methylgruppe oder eine Polyethylenglycoletherkette mit 1 bis 5 Ethylenoxideinheiten, x, y und z für 0 oder in Summe für Zahlen von 1 bis 5 und Y für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

- 5. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ölkörper enthalten, ausgewählt aus der Gruppe, die von fetten Ölen, Fettsäureestern, Guerbetalkoholen, Dialkylethern, Dialkylcyclohexanen, Paraffinkohlenwasserstoffen und Siliconölen gebildet wird.
- 6. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Alkyl- und/oder Alkenyl- oligoglykoside und die monomeren kationischen Tenside im Gewichtsverhältnis 1: 3 bis 3: 1 enthalten.
- 7. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Alkyl- und/oder Alkenyl- oligoglykoside und die Ölkörper im Gewichtsverhältnis 1 : 3 bis 3 : 1 enthalten.
- 8. Wäßrige Haarbehandlungsmittel, enthaltend
  - 15 bis 30 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
  - 40 bis 70 Gew.-% monomere kationische Tenside und
  - 15 bis 30 Gew.-% Ölkörper
  - jeweils bezogen auf den Feststoffanteil sowie gegebenenenfalls Emulgatoren, Konservierungsmittel und weitere übliche Hilfsstoffe.
- 9. Verwendung von Detergensgemischen nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von wäßrigen Haarbehandlungsmitteln.

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 94/00097

		i i	PUITER 34	/0003/
A. CLASSI IPC 5	A61K7/50 C11D1/835			
According t	to International Patent Classification (IPC) or to both national classi	fication and IPC		
	SEARCHED	···		
Minimum d IPC 5	ocumentation searched (classification system followed by classification and the C11D	ion symbols)		
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that	nich documents are inch	oded in the fields s	earched
Electronic d	tata hase consulted during the international search (name of data has	se and, where practical, (	scarch terms used)	
C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the r	elevant passages		Relevant to claim No.
P,X	EP,A,O 538 762 (KAO CORPORATION) 1993 see the whole document	28 April		1-3,5-7, 9
x	WO,A,92 07543 (HENKEL KGAA) 14 Ma see the whole document	ay 1992		1-3,5,9
X	EP,A,O 094 118 (THE PROCTER & GAP COMPANY) 16 November 1983 see page 17, line 22 - line 28; o			1-3,5
	her documents are listed in the continuation of box C,	Y Patent family o	nembers are listed :	in annex.
"A" docum consid "E" earlier filing "L" docum which citatio	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another o or other special reason (as specified) ent referring to an oral disciosure, use, exhibition or	cited to understand invention  "X" document of partic cannot be consider involve an inventive document of partic cannot be considered document is combi-	d not in conflict wi I the principle or the ular relevance; the red novel or cannot re step when the dr ular relevance; the red to involve an in- inced with one or m	th the application but accry underlying the claimed invention: the considered to coment is taken alone
'P' docume	ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	in the art. '&' document member	_	-
	sctual completion of the interpstional search  June 1994	Date of mailing of		
		A	17.0	9.34
Para Serain	mailing address of the ISA  Buropean Patent Office, P.B. \$818 Patentiaan 2  NL - 2250 FIV Rijswijk  Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Couckuy	t, P	

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No. PCT/EP 94/00097

Patent document sited in search report	Publication date	Patent mem	Publication date	
EP-A-0538762	28-04-93	JP-A- JP-A-	5221833 5112435	31-08-93 07-05-93
YO-A-9207543	14-05-92	DE-A- CA-A- EP-A- JP-T-	4033928 2094935 0554292 6501942	30-04-92 26-04-92 11-08-93 03-03-94
EP-A-0094118	16-11-83	CA-A- JP-B- JP-A- US-A-	1209005 5000438 59025896 4493773	05-08-86 05-01-93 09-02-84 15-01-85

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Attenzeichen PCT/EP 94/00097

		PC1/EP	94/0009/
A. KLASS IPK 5	AG1K7/50 C11D1/835		
	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	Jassifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 5	ter Mindessprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb A61K C11D	oole )	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen, s	oweit diese unter die recherchierten Gel	niete fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (h	Name der Datenbank und evel. verwend	ete Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Ange	be der in Betrecht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP,A,O 538 762 (KAO CORPORATION) 1993 siehe das ganze Dokument	28. April	1-3,5-7, 9
X	WO,A,92 07543 (HENKEL KGAA) 14. N siehe das ganze Dokument	Mai 1992	1-3,5,9
X	EP,A,O 094 118 (THE PROCTER & GAN COMPANY) 16. November 1983 siehe Seite 17, Zeile 22 - Zeile Ansprüche		1-3,5
	bere Veröffentlichungen nind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentilamilic	
Besondere 'A' Veröffi aber n 'E' älteres	the state of the s	t treatic stiffeficacti izt	lieht worden ist und mit der n nur zum Verständnis des der ips oder der ihr zugrundellegenden
'L' Veröffe schein andere soll od magef	entlichung, die geeignet ist, einen Prioritäussspruch zweifelhaft eren zu laxen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer in im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ier die aus einem anderen besonderen Grund angageben ist (wie ubrt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenberung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht grüßchung, die wie den ingemeitensten Ausstellung weber necht	kann nicht als auf erfinderischer T werden, wenn die Veröffentlichung	milichung micht als neu oder auf etrschiet wurden edsutung, die bezuspruchte Priindun tilgheit beruhend betrachtet mit einer oder mehreren anderen e in Verbindung gebracht wird und ann oahdiegand ist
	Abschlusses der internationalen Recherche . Juni 1994	Absendedatum des internationalen	Recherchenberichts 7.06.94
Name und I	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijnwijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevolimächtigter Bediensteter  Couckuyt, P	

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Internationales Attenzeichen PCT/EP 94/00097

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied Patent	Datum der Veröffentlichung		
EP-A-0538762	28-04-93	JP-A- JP-A-	5221833 5112435	31~08-93 07-05-93	
WO-A-9207543	14-05-92	DE-A- CA-A- EP-A- JP-T-	4033928 2094935 0554292 6501942	30-04-92 26-04-92 11-08-93 03-03-94	
EP-A-0094118	16-11-83	CA-A- JP-B- JP-A- US-A-	1209005 5000438 59025896 4493773	05-08-86 / 05-01-93 09-02-84 15-01-85	

.

.

•

٠